



# AUSLEGESCHRIFT

## 1211 911

Int.'Cl.: A 231

Deutsche Kl.: 53 k - 3/20

Nummer: 1 211 911

Aktenzeichen: H 40207 IV a/53 k

Anmeldetag: 16. August 1960

Auslegetag: 3. März 1966

### 1

Carotinoide, wie Carotin, Lycopin, Bixin, Zeaxanthin, Kryptoxanthin, Lutein, Cantaxanthin,  $\beta$ -Apo-8'-carotinal und Ester von hydroxyl- oder carboxylhaltigen Gliedern dieser Gruppe, haben als färbende Substanzen eine besondere Bedeutung in der Technik erlangt. Carotinoide sind gelbe bis rote Pigmente, die als Farbstoffe, z. B. für Lebensmittel, infolge ihrer Verwandtschaft oder Identität mit den im Pflanzen- oder Tierreich vorhandenen Pigmenten besonderes Interesse als Ersatz für künstliche Farbstoffe beanspruchen. Alle Carotinoide sind in Wasser unlösliche und relativ hochschmelzende Substanzen. Zudem sind die Carotinoide sehr oxydationsempfindliche Körper. Diese Eigenschaften stehen einer direkten Anwendung der kristallisierten Substanzen zur Färbung von Lebens- oder Futtermitteln hindernd entgegen, da sie in dieser Form schlecht resorbierbar sind bzw. schlechte Farbeffekte geben. Besonders nachteilig wirken sich die erwähnten Eigenschaften der Carotinoide bei der Färbung von flüssigen Medien aus, da es infolge der Wasserunlöslichkeit der Carotinoide nur schwer möglich ist, einen homogenen Farbeffekt zu erzielen.

Man hat bereits versucht, für die Praxis geeignete Carotinoidpräparate dadurch herzustellen, daß man die Carotinoide in Ölen oder Fetten löst. Infolge der geringen Löslichkeit der Carotinoide in diesen Lösungsmitteln werden dabei jedoch nur sehr niedere Carotinoidkonzentrationen erreicht. Durch Herstellen von übersättigten Lösungen in der Hitze kann dieser Nachteil in gewissem Grade vermindert werden. Da jedoch das Erhitzen von Carotinoiden zu einer teilweisen Zersetzung und in der Regel zu einer den Farbton beeinflussenden Isomerisierung der Verbindungen führt, wird auch dieses Verfahren nicht allen Anforderungen gerecht. Auch das Vermahlen der Carotinoide beansprucht das Produkt sehr stark, vor allem, wenn man Teilchen mit für die Praxis geeigneter Feinheit herstellen will.

Gemäß der deutschen Patentschrift 642 307 hat man auch bereits versucht, Vitamine in Öl auf Trockenmilchpulver fein zu verteilen. Dieser Literaturstelle sowie der schweizerischen Patentschrift 304 023 und der deutschen Patentschrift 861 637 ist auch als bekannt zu entnehmen, eine Färbung von Nahrungsmitteln dadurch zu erreichen, daß man eine Lösung des Vitamins in einem leichtflüchtigen organischen Lösungsmittel bzw. eine Chloroformlösung eines Carotinoides auf ein pulverförmiges Material, wie Stärke, Pektin oder Eiweiß, wie Magermilchpulver, aufzieht. Man erhält dabei kein generell anwendbares Färbepreparat auf Vitamin- bzw. Caro-

Verfahren zur Herstellung eines insbesondere zum Färben von Lebens- und Futtermitteln geeigneten Carotinoidpräparates

Anmelder:

F. Hoffmann-La Roche &amp; Co. Aktiengesellschaft, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Dr. G. Schmitt, Rechtsanwalt, Lörrach (Bad.), Friedrichstr. 3

Als Erfinder benannt:

Dr. Paul Müller, Bottmingen;  
Dr. Rudolf Tamm, Basel (Schweiz)

Beanspruchte Priorität:

Schweiz vom 8. September 1959 (77 961)

### 2

tinoidbasis und infolge der großen Oberfläche auch keine dem heutigen Standard angemessene Stabilität der sauerstoffempfindlichen Vitamine und Carotinoide.

Es ist schließlich auch bekannt, z. B. aus der französischen Patentschrift 1 056 114 und der USA.-Patentschrift 2 650 895, daß man Vitamin A u. dgl. in ölicher Form in Kolloide, wie Gelatine, einbetten kann.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellung eines insbesondere zum Färben von Lebens- und Futtermitteln geeigneten Carotinoidpräparates, wobei eine Lösung eines Carotinoidfarbstoffes in einer wäßrigen Lösung eines Schutzkolloides emulgiert wird. Es wurde gefunden, daß man ein Carotinoidpräparat mit entsprechender Feinheit und unter schonender Behandlung des Materials erfindungsgemäß dadurch herstellen kann, daß der Farbstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, das zum überwiegenden Teil aus einem flüchtigen, in Wasser unlöslichen Carotinoidlösungsmittel besteht, das nach Einemulierung der Carotinoidlösung in die wäßrige Lösung eines quellbaren Kolloids aus der entstandenen Emulsion in an sich bekannter Weise entfernt wird.

Obwohl es für ein Adsorptionsverfahren naheliegend sein mag, an Stelle von Öl flüchtige Lösungsmittel einzusetzen, war es völlig überraschend, daß

der Einsatz des flüchtigen Lösungsmittels im erfindungsgemäßen Verfahren und insbesondere dessen Entfernung aus der dispersen Phase die Stabilität der Emulsion nicht ungünstig beeinflusst. Es mußte vielmehr erwartet werden, daß beim Abdampfen des flüchtigen Lösungsmittels aus der Emulsion der Verteilungsgrad nicht erhalten bleibt. Überraschend konnte festgestellt werden, daß man erfindungsgemäß ein außerordentlich feines und dennoch sehr stabiles Carotinoidpräparat erhält, wobei außerdem die Feinheit noch durch den Dispersitätsgrad der eingesetzten Emulsion gesteuert werden kann.

Man kann aus dem gemäß vorstehenden Angaben erhaltenen Carotinoidpräparat und weiteren Mengen frischer Carotinoidlösung eine Emulsion herstellen und aus dieser das flüchtige Lösungsmittel neuerlich entfernen. Durch wiederholte Anwendung dieser Rückführung des anfallenden Carotinoidpräparates in den Prozeß kann eine sehr weitgehende Anreicherung an Carotinoiden im Endprodukt erzielt werden. Dieser Vorgang läßt sich in besonders günstiger Weise durch kontinuierliche Rückführung des anfallenden carotinoidhaltigen Produktes in das Verfahren erreichen. Das erhaltene Produkt kann als solches für Färbezwecke verwendet werden. Vorteilhaft wird es jedoch in an sich bekannter Weise, z. B. durch Versprühen, in trockene Kleinteilchen übergeführt.

Als quellbares Kolloid wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Gelatine, Gummiarabikum, Dextrin oder Polyvinylalkohol verwendet. Es eignen sich dafür jedoch auch z. B. Pektin, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Tragant und Alginat. Es ist zweckmäßig, dem Kolloid einen Weichmacher, wie Zucker und/oder Zuckeralkohole, zuzusetzen, um die Widerstandsfähigkeit des Endproduktes gegen mechanische Einflüsse zu erhöhen. Als Weichmacher eignen sich z. B. Saccharose, Invertzucker, Glukose, Sorbit, Mannit und Glycerin.

Das Lösungsmittel der Carotinoidlösung, welches im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, besteht vorzugsweise vollständig aus einem flüchtigen, in Wasser unlöslichen Carotinoidlösungsmittel, insbesondere aus Lösungsmitteln, die leichtflüchtig sind oder eine gute Wasserdampflichkeit aufweisen. Zweckmäßig verwendet man niedere Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, wobei die beiden Erstgenannten besonders bevorzugt sind. Ein weiteres gutes Carotinoidlösungsmittel, welches im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann, ist Schwefelkohlenstoff.

Wenn man zum Lösen des Carotinoids ausschließlich ein flüchtiges Carotinoidlösungsmittel verwendet, so werden Carotinoidpräparate erhalten, die relativ geringe Mengen Fremdstoffe enthalten. Unter Umständen kann es jedoch zweckmäßig sein, eine Carotinoidlösung zu verwenden, die außer dem flüchtigen Carotinoidlösungsmittel noch ein Öl oder einen Fettstoff enthält, und diese in einer wäßrigen Lösung eines quellbaren Kolloids zu emulgieren.

Aus der entstandenen Emulsion wird das flüchtige Lösungsmittel in an sich bekannter Weise entfernt, z. B. durch Destillation, gegebenenfalls unter Anwendung von vermindertem Druck.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Verfahren unter

weitgehender Schonung des eingesetzten Carotinoids durchgeführt werden kann. Weiter wird dabei die Gefahr einer Isomerisierung des Materials vermieden und dadurch die ursprüngliche Farbe des verwendeten Carotinoids erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den weiteren Vorteil, daß damit eine Anreicherung des Verfahrensproduktes an Carotinoiden möglich ist.

Das nach Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels erhaltene Carotinoidpräparat ist eine viskose, tiefgefärbte Flüssigkeit, sofern ein nicht gelierbares Kolloid verwendet wird, andernfalls erstarrt die Flüssigkeit unter Gelbildung. In diesem Präparat ist das Carotinoid äußerst feinverteilt, und man kann ohne Schwierigkeiten Präparate erhalten, bei denen der Hauptteil des vorhandenen Carotinoids eine Feinheit von etwa 2 bis 3  $\mu$  aufweist, ohne das gleichzeitig Teilchen von über 5  $\mu$  vorhanden sind. Das erhaltene Präparat kann auch in Gelform in beliebigem Verhältnis mit Wasser verdünnt werden, wobei sich das Carotinoidpigment gleichmäßig in der Lösung verteilt und in diesem Zustand beständig ist. Falls man z. B. durch Versprühen aus dem Verfahrensprodukt Trockenteilchen herstellt, so kann man diese ebenfalls unter Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung in Wasser auflösen.

#### Beispiel 1

1500 g Gelatine werden in 1,5 l Wasser gelöst, mit einer Lösung von 300 g Saccharose in 300 ml Wasser vermischt und auf 50° C erwärmt. Dann setzt man langsam unter maschinell emulgieren und unter Ausschluß von Luftsauerstoff eine Lösung von 210 g trans- $\beta$ -Carotin in 800 ml säurefreiem Chloroform von 50° C zu. Die entstehende Emulsion wird sodann durch Destillation unter reduziertem Druck bei 50° C von Chloroform befreit, wobei etwa 3800 g einer Suspension von gleichmäßig feinen, festen  $\beta$ -Carotin-Teilchen (1 bis 3  $\mu$ ) entstehen. Beim Erkalten geht das Sol in ein Gel bzw. die Suspension in eine Dispersion über. Diese enthält etwa 5% trans- $\beta$ -Carotin. Sie kann unter leichtem Erwärmen mit Wasser verdünnt oder durch Versprühen zu einem Trockenpulver verarbeitet werden.

#### Beispiel 2

1500 g Gummiarabikum werden in 1,5 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von 300 g Invertzucker in 300 ml Wasser vermischt. Diese Lösung wird auf 35° C gebracht und kontinuierlich, gleichzeitig mit einer Lösung von 450 g trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinal in 3,2 l Methylenchlorid von 35° C in eine Emulgiermaschine geleitet. Die entstandene Emulsion wird nun fortlaufend durch eine Destillationsapparatur geführt und dort unter reduziertem Druck bei 50° C von Methylenchlorid befreit. Man erhält so etwa 4 kg einer Suspension bzw. Dispersion, enthaltend etwa 10% gleichmäßig feines trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinal (1 bis 3  $\mu$ ).

#### Beispiel 3

1500 g Gelatine werden in 1,5 l Wasser gelöst, mit einer Lösung von 300 g Sorbit in 900 ml Wasser vermischt und auf 50° C erwärmt. In diese Mischung wird langsam unter maschinell emulgieren eine Lösung von 1800 g trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinsäuremethylester in 4 l Tetrachlorkohlenstoff von 50° C zugesetzt. Während dieses Emulgiervorganges ent-

nimmt man durch ein Saugrohr fortwährend von der Emulsion, führt diese durch eine Destillationsapparat-  
 ur, befreit sie dadurch unter reduziertem Druck  
 bei 50° C vom Tetrachlorkohlenstoff und führt das  
 erhaltene Produkt in das Emulgiergefäß zurück. Da-  
 durch reichert sich das Carotinoid in feinverteilter  
 Form allmählich an, ohne daß die Emulsion infolge  
 eines zu hohen Gehaltes an organischer Phase zer-  
 fallen würde. Die entstehende Suspension bzw.  
 Dispersion (etwa 5,4 kg) enthält am Ende des Pro-  
 zesses etwa 30% trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinsäuremethyl-  
 ester in gleichmäßig feinverteilter Form (1 bis 3  $\mu$ ).

#### Beispiel 4

1800 g Dextrin werden in 1,8 l Wasser gelöst. 15  
 Diese Lösung wird auf 40° C erwärmt und gleich-  
 zeitig mit einer Lösung von 475 g trans-Canthaxan-  
 thin in 2 l Schwefelkohlenstoff von 40° C kontinuier-  
 lich in eine Emulgiermaschine geleitet. Die ent-  
 stehende Emulsion wird fortlaufend in eine Destilla-  
 tionsapparatur geführt und dort bei 50° C und unter  
 reduziertem Druck vom Schwefelkohlenstoff befreit.  
 In die entstandene Suspension, die etwa 10%  
 Canthaxanthin enthält, wird unter Wiederholung des  
 Prozesses in einer zweiten Stufe nochmals eine 25  
 Lösung von 475 g Canthaxanthin in 2 l Schwefel-  
 kohlenstoff emulgiert. Nach der wiederum konti-  
 nuierlich durchgeführten Befreiung vom Lösungs-  
 mittel erhält man etwa 4,5 kg einer Suspension bzw.  
 Dispersion mit einem Gehalt von etwa 20% trans- 30  
 Canthaxanthin.

#### Beispiel 5

1000 g Polyvinylalkohol werden in 2 l Wasser ge-  
 löst und mit einer Lösung von 300 g Glycerin in 35  
 300 ml Wasser vermischt. Diese Lösung wird auf  
 50° C gebracht und gleichzeitig mit einer Lösung von  
 530 g trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinal in 1,8 l Trichlor-  
 äthylen von 50° C kontinuierlich in eine Emulgier-  
 maschine geleitet. Die entstehende Emulsion wird 40  
 fortlaufend in eine Destillationsapparatur geführt,  
 dort bei 50° C und unter reduziertem Druck vom  
 Trichloräthylen befreit und sofort anschließend  
 mittels einer zweiten Emulgiermaschine mit einer  
 neuen Lösung von 530 g trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinal in 45  
 1,8 l Trichloräthylen von 50° C zusammengeführt.  
 In einer zweiten Destillationsapparatur wird  
 wiederum das Trichloräthylen entfernt. Der ganze  
 Prozeß wird in einer dritten Apparatur in gleicher  
 Weise nochmals durchgeführt, so daß in drei Stufen 50  
 insgesamt 1590 g trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinal eingesetzt  
 werden. Man erhält so etwa 5 kg einer Suspension  
 bzw. Dispersion mit einem Gehalt von etwa 30%  
 trans- $\beta$ -apo-8'-Carotinal.

#### Beispiel 6

300 g Gelatine werden in 300 ml Wasser gelöst,  
 mit einer Lösung von 1500 g Saccharose in 1500 ml  
 Wasser vermischt und auf 50° C erwärmt. Wenn  
 man die erhaltene Lösung mit 210 g trans- $\beta$ -Carotin 60

entsprechend den Angaben im Beispiel 1 weiterver-  
 arbeitet, erhält man ein Produkt, das sich bereits in  
 kaltem Wasser leicht löst.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines insbeson-  
 dere zum Färben von Lebens- und Futtermitteln  
 geeigneten Carotinoidpräparates, wobei eine  
 Lösung eines Carotinoidfarbstoffes in einer wäß-  
 rigen Lösung eines Schutzkolloids emulgiert  
 wird, dadurch gekennzeichnet, daß der  
 Farbstoff in einem organischen Lösungsmittel  
 gelöst wird, das zum überwiegenden Teil aus  
 einem flüchtigen, in Wasser unlöslichen Caro-  
 tinoidlösungsmittel besteht, das nach Einemul-  
 gierung der Carotinoidlösung in die wäßrige  
 Lösung eines quellbaren Kolloids aus der ent-  
 standenen Emulsion in an sich bekannter Weise  
 entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß man als wäßrige Lösung eines  
 quellbaren Kolloids das nach Entfernung des  
 flüchtigen Lösungsmittels anfallende, carotinoid-  
 haltige Produkt verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß man unter Verwendung des  
 jeweils anfallenden carotinoidhaltigen Produktes  
 den Prozeß mehrmals stufenweise wiederholt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß man das anfallende carotinoid-  
 haltige Produkt kontinuierlich in den Prozeß  
 rückführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1  
 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach  
 der Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels er-  
 haltene carotinoidhaltige Produkt in an sich be-  
 kannter Weise, z. B. durch Versprühen, in ein  
 feinteiliges trockenes Pulver überführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß man der wäßrigen Lösung  
 eines quellbaren Kolloids einen Weichmacher  
 zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß der Carotinoidfarbstoff in  
 niederen Halogenkohlenwasserstoffen, wie Chloro-  
 form oder Methylenchlorid, gelöst wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß man als quellbares Kolloid  
 Gelatine, Gummiarabikum oder Dextrin ver-  
 wendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
 kennzeichnet, daß man als quellbares Kolloid  
 Polyvinylalkohol verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
 Deutsche Patentschriften Nr. 861 637, 642 307,  
 367 596;  
 französische Patentschrift Nr. 1 056 114;  
 USA.-Patentschrift Nr. 2 650 895.